

[Abstract of [] JP 8-504457 T2]

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
3. The drawings and tables are not translated.

TI Propylene homopolymer with low m.pt and low xylene-solubles content -prepd by gas-phase polymerisation of propylene in presence of a catalyst contg a Sub-Gp IV or V metallocene complex and an oligomeric alumoxane.

AB Propylene homopolymers (PP) have a m.pt. below 155 deg.C, xylene-soluble content below 5 wt.% and mol. wt. distribution below 3.

Also claimed are (i) a process for the prodn. of (PP), by polymerisation of propylene at 0-100 deg.C and 1-300 bar in the presence of a catalyst system contg. a Sub-Gp. IV or V metallocene complex (A) and an oligomeric Al oxide cpd. (B), and (ii) fibres, film and moulded prods.

obtd. from PP.

The PP has m.pt. below 150 deg.C and xylene-solubles content below 2 wt.%.

USE/ADVANTAGE - Used for prodn. of fibres, film and mouldings (claimed). The invention provides homo-PP with very good processing properties (low m.pt. etc.) and good usage properties, esp. flexibility and low xylene-solubles content, of partic. importance for medical and food applications.

Dwg.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-504457

(43)公表日 平成8年(1996)5月14日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 F 110/06
4/642
C 0 8 J 5/18
D 0 1 F 6/06
/ C 0 8 L 23:00

識別記号
M J F
M F G
C E S
Z

庁内整理番号
7107-4J
9363-4J
9267-4F
7199-3B

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平6-513745
(86) (22)出願日 平成5年(1993)12月3日
(85)翻訳文提出日 平成7年(1995)5月31日
(86)国際出願番号 PCT/EP93/03397
(87)国際公開番号 WO94/13713
(87)国際公開日 平成6年(1994)6月23日
(31)優先権主張番号 P 4 2 4 2 4 8 6. 0
(32)優先日 1992年12月16日
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, KR, US

(71)出願人 ピーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ国、67056、ルートヴィッヒスハーフェン
(72)発明者 ラングハウゼ, フランツ
ドイツ国、67112、ムターシュタット、ダーリーンシュトラーゼ、20
(72)発明者 ケルト, ユルゲン
ドイツ国、67316、カールスベルク、ヴァッテンハイマー、シュトラーゼ、15
(74)代理人 弁理士 田代 伸治 (外1名)

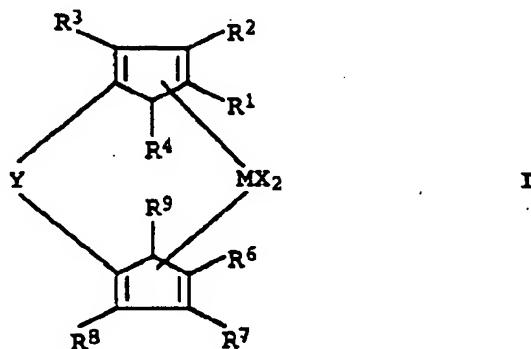
(54)【発明の名称】 プロピレン単独重合体

(57)【要約】

155°Cより低い融点、5重量%より少ないキシレン溶
解分、3より小さい分子量分布を有するプロピレン単独
重合体。

【特許請求の範囲】

1. 155°Cより低い融点、5重量%より少ないキシレン溶解分、3より小さい分子量分布を有するプロピレン単独重合体。
2. 150°Cより低い融点を有する、請求項1によるプロピレン単独重合体。
3. 2重量%より少ないキシレン溶解分を有する、請求項1または2によるプロピレン単独重合体。
4. 活性組成分として、周期表IVまたはV亜族金属のメタロセン錯体と酸化アルミニウムオリゴマーを含有する触媒系の存在下において、0から100°C、1から300バールでプロピレンを重合させることにより得られる、請求項1から3のいずれかによるプロピレン単独重合体。
5. 30から100°C、7から40バールで気相重合により得られる、請求項1から4のいずれかによるプロピレン単独重合体。
6. 周期表IV、V亜族金属のメタロセン錯体として、以下の式I



で表され、

Mがチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルを、

Xが弗素、塩素、臭素、沃素、水素、C₁—C₁₀アルキル、C₆—C₁₅アリールまたは—OR⁵を、

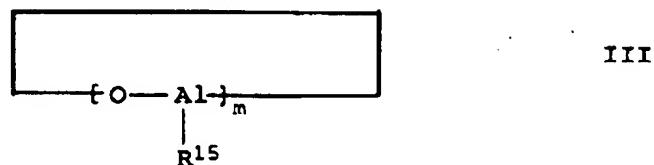
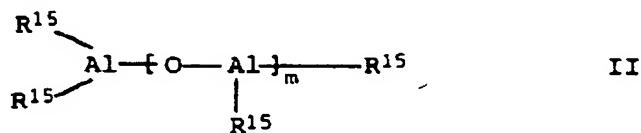
このR⁵がC₁—C₁₀アルキル、C₆—C₁₅アリール、アルキル基中の炭素原子数1から10、アリール基中の炭素原子数6から20の、アルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリールをそれぞれ意味し、

R^1 から R^4 および R^6 から R^9 が、それぞれ水素、 C_1 ～ C_{10} アルキル、 5 員から 7 員のシクロアルキル（これ自体がまた C_1 ～ C_{10} アルキルを置換基として持っていてもよい）、 C_6 ～ C_{15} アリールまたはアリールアルキルを意味するか、あるいは場合により隣接する 2 個の基が合体して炭素原子数 4 から 15 の環式基を形成し、あるいは $Si(R^{10})_3$ を意味し、

この R^{10} が C_1 ～ C_{10} アルキル、 C_6 ～ C_{15} アリールまたは C_3 ～ C_{10} シクロアルキルを、



この Z が珪素、ゲルマニウム、錫または炭素原子をそれぞれ意味し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} がそれぞれ水素、 C_1 ～ C_{10} アルキル、 C_3 ～ C_{10} シクロアルキル、または C_6 ～ C_{15} アリールを意味するか、あるいは場合により隣接する 2 個の基が合体して炭素原子数 4 から 15 の環式基を形成する場合のメタロセン錯体を使用し、酸化アルミニウム化合物オリゴマーとして、以下の式 I または II または III



で表され、 R^{15} が C_1 ～ C_{10} アルキル基を、 m が 5 から 30 の整数を意味する場合の開鎖式または環式のアルモキサン化合物を使用することを特徴とする、請求項 1 か

ら 5 のいずれかによるプロピレン単独重合体。

7. 請求項 4 の反応条件によるプロピレン単独重合体の製造方法。

8. 繊維、シート、成形体を製造するために、請求項 1 から 6 のいずれかによるプロピレン単独重合体を使用する方法。

9. 請求項 1 から 6 のいずれかによるプロピレン単独重合体から得られる繊維、シート、成形体。

【発明の詳細な説明】

プロピレン単独重合体

本発明は155℃より低い融点、5重量%より少ないキシレン溶解分、3より小さい分子量分布を有するプロピレン単独重合体に関する。

本発明はまた繊維、シート、成形体を製造するために使用される、上述したようなプロピレン単独重合体を製造するための方法ならびにこれにより得られる繊維、シート、成形体に関する。

高アイソタクチック性、高結晶性のプロピレン単独重合体は、比較的高い剛性と共に、約163℃の融点および少ないキシレン溶解分を有する。しかしながら、ことにシート、フィルムなどの用途のためには、さらに低い結晶性を示す可撓性のポリプロピレンが要求される。

ポリプロピレンにおけるこのような特性は、これまでに、イソタクチック性の低減 (D E - A - 3 4 2 5 4 5 6 号)、または D E - A - 4 0 1 1 1 6 0 号公報に記載されているように他のアルケン-1の組込みによりもたらされて来た。

しかしながら、このような方法の欠点として、キシレン溶解分の増大が判明しており、このような結果は、ことに医療、食品分野における用途に好ましくない。

そこで本発明の課題は、極めて良好な加工処理性を示し、しかも同時に、ことに医療、食品分野における良好な使用可能性を示すプロピレン単独重合体を提供することである。

しかるに、この目的は明細書冒頭に示されたプロピレン単独重合体により達成されることが見出された。

さらに、このようなプロピレン単独重合体を製造する方法、繊維、シート、成形体製造のためにこれを使用すること、これにより得られる繊維、シート、成形体が上記の目的を達成し得ることも見出された。

本発明によるプロピレン単独重合体は、155℃、ことに150℃より低い融点、5重量%、ことに2重量%より少ないキシレン溶解分および3より小さい分子量分布を示す。

この分子量分布は、重量平均分子量 \bar{M}_w : 数平均分子量 \bar{M}_n の割合を意味する。

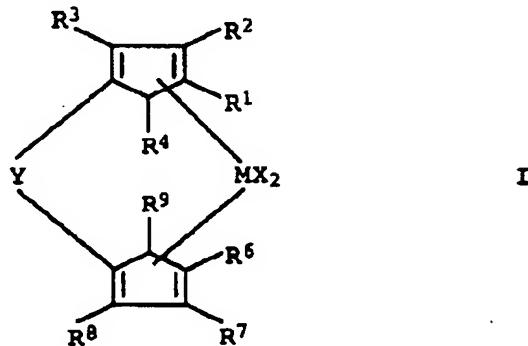
本発明によるプロピレン単独共重合体は、0から100°Cの温度範囲、1から300バールの圧力範囲において、周期表のIVおよびV亜族金属のメタロセン錯体と酸化アルミニウム化合物を活性組成物として含有する触媒組成物の存在下に、プロピレンを重合させることにより得られる。

プロピレンの重合は、溶液、乳濁液、懸濁液、塊状または気相において行なわれ得る。ことに好ましいのは、

気相重合であって、30から100°C、ことに50から90°Cの温度範囲、7から40バール、ことに15から35バールの圧力範囲で行なわれる。

本発明によるプロピレン単独重合体を製造するために使用される触媒組成物は、周期表、第IVおよびV亜族金属、ことにチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルのメタロセン錯体を活性組成物として含有する。この場合、ことに金属原子がπ結合を介して不飽和環式炭化水素基、例えばシクロペンタジエニル基、フルオロエニル基またはインデニル基と結合している錯体化合物を使用するのが好ましい。さらに他の有利に使用される錯体化合物は、金属原子がさらに他の配位子、ことに弗素、塩素、臭素、沃素またはC₁—C₁₀アルキル、例えばメチル、エチル、プロピルまたはブチルと結合され得ることを特徴とする化合物である。

ことに適当なメタロセン錯体は、以下の一般式Iで表わされる化合物である。



ただし、式中

Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルを

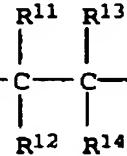
Xは弗素、塩素、臭素、沃素、水素、C₁—C₁₀アルキル、C₆—C₁₅アリールまたは—OR⁵をそれぞれ意味し、

このR⁵がC₁—C₁₀アルキル、C₆—C₁₅アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキルまたはフルオロアリール（ただしアルキル中に1から10個の炭素原子、アリール中に6から10個の炭素原子を有する）を意味し、

上記式I中のR¹からR⁴およびR⁶からR⁹は、それぞれC₁—C₁₀アルキル、5員から7員のシクロアルキル（これ自体がまた置換基としてC₁—C₁₀アルキルを持っていてもよい）、C₆—C₁₅アリールまたはアリールアルキルを意味し、または隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の飽和、部分的飽和または不飽和の環式基を形成し、あるいはSi(R¹⁰)₃を意味し、

このR¹⁰がC₁—C₁₀アルキル、C₆—C₁₅アリールまたはC₃—C₁₀シクロアルキルを意味し、

式中のYはR¹¹R¹²Z< または —C—C— を意味し、



このZが珪素、ゲルマニウム、錫または炭素原子を、

R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴がC₁—C₁₀アルキル、C₃—C₁₀シクロアルキルまたはC₆—C₁₅アリールを意味するか、あるいは隣接する2個の基が合体して炭素原子数4から15の環式基を形成する。

上述した式Iの化合物中、ことにR¹とR⁶が同じで、水素またはC₁—C₁₀アルキルを意味し、R⁴とR⁹が同じで、水素、メチル、エチル、イソプロピルまたはt-ブチルを意味し、R³とR⁸がC₁—C₄アルキルを、R²とR⁷が水素をそれぞれ意味するか、2個の隣接基R²とR³およびR⁷とR⁸がそれぞれ合体して炭素原子数4から12の環式基を形成し、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴が水素またはC₁—C₄アルキルを、Mがジルコニウムまたはハフニウムを、

X が塩素を意味する場合の化合物が好ましい。

さらに極めて好ましい錯体化合物を具体的に例示すれば、

ジメチルシランジイルビス-(シクロペンタジエニル)-ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス-(インデニル)-ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス-(テトラヒドロインデニル)-ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス-(シクロペンタジエニル)-ジルコニ

ウムジクロリド、

エチレンビス-(インデニル)-ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス-(テトラヒドロインデニル)-ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス-(2-メチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス-(2-メチルインデニル)-ハフニウムジクロリド、

エチレンビス-(2-メチルベンズインデニル)-ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス-(2-メチルベンズインデニル)-ハフニウムジクロリド、

ジメチルエチレン-9-フルオロエニルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス-(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス-(3-t-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)-ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス-(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-ジメチルジルコニウム、

ジメチルシランジイルビス-(2-メチルインデニル)

-ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス-(2-イソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス-(2-*t*-ブチルインデニル)-ジルコニウムジクロリド、

ジエチルシランジイルビス-(2-メチルインデニル)-ジルコニウムジブロミド、

ジメチルシランジイルビス-(2-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル)-ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス-(2-エチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル)-ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス-(2-メチルベンズインデニル)-ジルコニウムジクロリド、

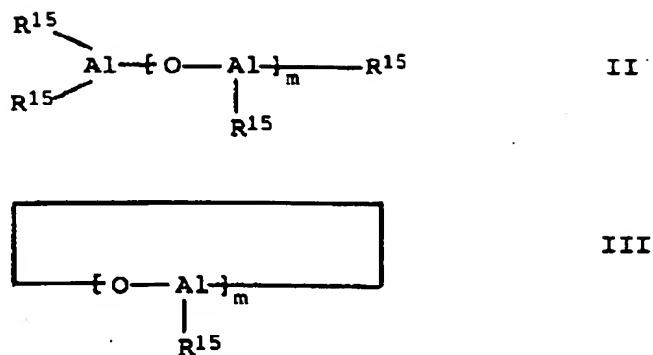
ジメチルシランジイルビス-(2-メチルインデニル)-ハフニウムジクロリドが挙げられる。

この種の錯体化合物の製造は、それ自体公知の方法により、対応して置換された環式炭化水素陰イオンを、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルのハロゲン化物と反応させることにより行なうのが好ましい。この反応方法自体は、例えばジャーナル、オブ、オーガノメタリック、ケミストリー369、(1989)、359-370頁に記載されている。

メタロセン錯体は、EP-A 277003号、同277004

号公報に記載されているように、陽イオン形態でも存在し得る。また μ -オキソ-ビス-(クロロビスシクロペンタジエニル)-ジルコニウムも、メタロセン錯体として使用され得る。

本発明によるプロピレン単独重合体を製造するために使用される触媒組成物は上述したメタロセン錯体のほかに、酸化アルミニウム化合物オリゴマーを含有する。以下の一般式ⅠまたはⅡで表わされる開環鎖式の、または環式のアルモキサン化合物が適当である。



ただし、式中の R^{15} は $C_1 - C_4$ アルキル基、ことにメチルまたはエチルを、 m は 5 から 30 、ことに 10 から 25 の整数を意味する。

このようなアルモキサン化合物オリゴマーの製造は、一般的にトリアルキルアルミニウム溶液と水との反応により行なわれ、この方法は E P - A 2 8 4 7 8 0 号および U S - A 4 7 9 4 0 9 6 号に記載されている。

これにより得られるアルモキサン化合物オリゴマーは、

原則として、異なる長さの、線形ないし環状鎖式分子の混合物として存在し、従って上記 m は平均値として理解されるべきである。アルモキサン化合物は、また他の金属アルキレン、ことにアルミニウムアルキレンとの混合物としても存在し得る。

周期表 I V および V 亜族金属の錯体化合物およびアルモキサン化合物は、アルモキサン化合物オリゴマーからのアルミニウムと、 I V および V 亜族金属の錯体化合物からの遷移金属との間の原子割合が、 10 : 1 から $10^6 : 1$ 、ことに 10 : 1 から $10^4 : 1$ の範囲となるような量割合で使用するのが有利である。

この触媒組成物用の溶媒としては、ことに炭素原子数 6 から 20 の、芳香族炭化水素、ことにキシレン、トルエン、これらの混合溶媒を使用するのが有利である。

本発明によるプロピレン単独重合体を製造する場合、担体触媒組成物の形態で使用するのが有利である。適当な担体材料は、例えばシリカゲル、ことに式 $S_i O_2 \cdot a Al_2 O_3$ (式中の a は 0 から 2 、ことに 0 から 0.5) で表わされるもの、例えばアルモシリカートニ酸化珪素である。このような担体は、粒径 1 から

200 μm 、ことに30から80 μm の粉体であるのが好ましい。このような材料は、例えばGrace社のSilicage 332のように市販されている。

本発明によるプロピレン単独重合体のことによましい

製造方法においては、まず触媒用担体を製造し、次いで担持された触媒錯体を製造し、これに次いで重合が行われる。

担体材料の製造に際して、湿潤シリカゲルを炭化水素、ことにヘプタンに分散させ、トリアルキルアルミニウム、ことにトリエチルアルミニウムを添加し、濾別し、乾燥するのが有利であることが実証されている。

担持された触媒組成物を製造するためには、まず一般式Iのメタロセン錯体に溶媒、ことにトルエンを添加し、これに一般式IIまたはIIIのアルモキサン化合物、ことにメチルアルモキサンの溶液（溶媒としてはメタロセン錯体溶媒、ことにトルエンを使用）を添加する。次いで、これに担体材料を、触媒対担体材料の重合割合が、10:1から1000:1、ことに100:1から500:1となるように添加する、次いで溶媒を除去して、触媒粉末を得る。

本来の重合反応は、気相で行うのが有利であって、この場合一般的にオートクレーブ中にポリプロピレン材料を装填し、これに共触媒として使用するトリアルキルアルミニウム、ことにトリエチルアルミニウムを添加する。ポリプロピレン材料のトリアルキルアルミニウムに対する重量割合は、10:1から1000:1、ことに20:1から200:1の範囲が好ましい。次いでトリアルキルアルミニウムに対して、担持触媒30重量%を添加し、

100°Cまで、ことに70°Cまで加熱し、プロピレン給送により内圧を50バル、ことに28バルまで高める。重合反応終了後、オートクレーブを放圧してプロピレン単独重合体を得るが、これは押出されず、低融点を示し、僅少のキレン溶解分、事前分解なしに、狭い分子量分布を示す。

本発明によるプロピレン単独重合体は、良好な使用可能性と共に極めて良好な加工処理性を示す。

実施例

(1) 担体材料の製造

200ミリリットルのヘプタン中、20.2gのシリカゲル(Grace社のSG332、粒度20-45μm)の分散液に、室温において、30分間にわたり、48ミリリットルのヘプタン中、6.4gのトリエチルアルミニウムの溶液を滴下、添加した。これにより温度は44℃に上昇した。室温において18時間攪拌した後、濾別し、それぞれ30ミリリットルのヘプタンで2回、それぞれ30ミリリットルのペンタンで2回洗浄し、次いでオイルポンプ減圧下に乾燥した。

(2) 担持メタロセン組成分の製造

20ミリリットルのトルエン中、50ミリモルのジメチルシランジイルービス-(2-メチルインデニル)-ジルコニウムジクロリドIa(24mg)ないし、ジメチルシランジイルービス-(2-メチルベンゾインデニ

ル)-ジルコニウムジクロリドIb(29mg)にトリエン中、メチルアルモキサン溶液(Schering社製、1.53モル濃度)13.1ミリリットル(20ミリモル)を添加し、15分間攪拌した。次いでオイルポンプ減圧により、4時間、溶媒を蒸散除去して、良好な流動性を示す触媒粉末を得た。

(3) 重合反応

窒素ガスを流過させた10リットル内容積の乾燥オートクレーブ中に20gのポリプロピレン粒と12ミリリットルのトリエチルアルミニウム(ヘプタン中1モル溶液)を添加し、15分間攪拌した。次いで窒素ガス向流下に1.5gの担体触媒を反応容器に充填し、容器を閉鎖した。350rpmの回転数で攪拌しつつ、70℃に加熱し、同時にプロピレンモノマーの給送により内圧を段階的に上げ、最終的に28バールとした。次いで自動的圧力制御下に新たなプロピレンモノマーを給送しつつ、1.5時間にわたり、重合反応させた。反応終了後、10分間にわたり放圧し、生成重合体を窒素ガス流下に取出した。重合条件ならびに重合結果を下記に示す。

融点はDSC法(毎分10℃加熱速度)で測定し、重

量平均および数平均分子量 (\bar{M}_w 、 \bar{M}_n) の測定はゲル渗透クロマトグラフィーで行い、キシレン溶解分は以下のようにして測定した。
すなわち、攪拌器、還流冷却器、温度計を具備する 1

リットル容積 3 頸フラスコ中に 500 ミリリットルの留別キシレン（異性体混合物）を充填し、100 °C に加熱し、この温度で重合体を添加し、混合物をキシレン沸点まで加熱し、60 分間還流させた。以後加熱を中止し、冷浴により 20 分間で 5 °C まで冷却し、次いで再び 20 °C まで加熱した。この温度に 30 分間維持した。沈殿重合体を濾別し、正確に 100 ミリリットルの濾液を、あらかじめ秤量した 250 ミリリットルの単頸フラスコ中に注下した。回転エバポレータで溶媒を除去し、残渣を 80 °C / 200 mmHg の乾燥炉中で 2 時間にわたり乾燥し、冷却し、秤量した。

キシレン溶解分を次の等式から算出した。

$$x_1 = \frac{g \times 500 \times 100}{G \times V}$$

x_1 = キシレン溶解分 (%)

g = 秤量値

G = 取出された重合体重量

V = 濾液容量

表

実施例	メタロセン	収量 [g]	生産性 触媒 1g 当り (g)	融点 [°C]	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	キシレン溶解分 (重量%)
1	Ia	1630	728	143.0	117000	2.13	1.4
2	Ib	1290	667	146.1	259000	2.33	0.6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/03397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C08F110/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 497 590 (MITSUBISHI) 5 August 1992 see claim 1; table 1 ---	1,8,9
P,X	EP,A,0 518 092 (BASF) 16 December 1992 see claims 1-10; examples 1-3 ---	1-9
P,X	EP,A,0 553 491 (TOSOH) 4 August 1993 see claims 1,2; example 1; table 1 -----	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 9 March 1994	Date of mailing of the international search report 25.03.94	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentian 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Te. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer DE ROECK, R	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/EP 93/03397

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0497590	05-08-92	JP-A- US-A-	4348113 5231144	03-12-92 27-07-93
EP-A-0518092	16-12-92	DE-A- JP-A-	4119343 5140226	17-12-92 08-06-93
EP-A-0553491	04-08-93	JP-A- CA-A-	5178927 2086270	20-07-93 28-06-93